

**Г.Н. ШАБАНОВА**, докт. техн. наук; **Н.С. ЦАПКО**, аспирант;  
**С.М. ЛОГВИНКОВ**, канд. техн. наук;  
**Е.М. ПРОСКУРНЯ**, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,  
**В.К. МОКРИЦКАЯ**, аспирант, ХНАГХ

## **АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$**

В статті вивчається стабільність потрійних сполук системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , розраховано змінення вільної енергії Гіббса від температури для модельних реакцій диспропорціювання  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ ,  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ . Встановлено механізм диспропорціювання  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  та вірогідність стабілізації за рахунок їх твердих розчинів.

In this article stability of the triple compounds for the  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system was studied, Gibbs' energy changing temperature dependence for the model reactions of  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ ,  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  disproportionation was calculated. Mechanism  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  disproportionation and probability stabilization by the solid solutions were determined.

Поиск новых видов силикатных материалов, в том числе и обладающих вяжущими свойствами, базируется на результатах изучения многокомпонентных физико-химических систем, образующихся в них фаз и их стабильных комбинаций. Информация, полученная в ходе изучения строения физико-химических систем, позволяет спрогнозировать перспективные составы на основе стехиометрических соединений и комбинаций фаз систем, направленность и термодинамическую вероятность протекания реакций, что предопределяет подбор рациональных технологических параметров синтеза материалов на основе выбранной системы.

Система  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  вызывает большой интерес с точки зрения синтеза тугоплавких силикатных материалов и изделий технической керамики. Наличие огнеупорных оксидов в системе и соединений, в состав которых входит оксид бария, обуславливает возможность применения материалов на основе композиций системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  как радиационностойких и рентгеноконтрастных материалов. Материалы системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  нашли применение при получении бариевоалюминатных цементов, высокочастотной цельзиановой керамики, огнеупоров и других материалов специального назначения.

Однако, строение указанной системы недостаточно полно изучено, особый интерес представляет установление стабильности тройных соединений системы  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ ,  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ , лежащих на конноде  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$ .

Термодинамическая стабильность тройных оксидных соединений анализировалась по результатам расчетов изменений свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) от температуры ( $T$ ) для модельных реакций их диспропорционирования на более простые оксидные соединения, составы которых принадлежат конноде  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$ .

Исходные термодинамические данные для проведения термодинамического анализа ( $\Delta H^0_{298}$  – стандартной энтальпии образования соединения из элементов;  $\Delta S^0_{298}$  – стандартной энтропии;  $\Delta G^0_{298}$  – стандартного изобарного потенциала образования элементов;  $a, b, c$  – коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости от температуры  $C_p = f(T)$ ) приведены в табл. 1.

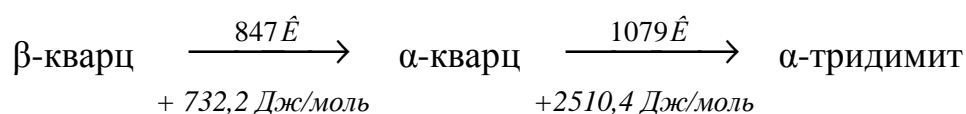
Таблица 1

Стандартные значения термодинамических характеристик соединений системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Формула соединения	$-\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$ , Дж/моль·К			Лит.
			$a$	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
$\beta$ -кварц	910,44	41,46	43,89	1,004	-6,02	[1]
$\alpha$ -кварц	-	-	58,91	10,04	-	[1]
$\alpha$ -тридимит	-	-	57,07	11,05	-	[1]
BaO	558,15	70,29	53,30	4,35	8,30	[2]
BA	2334,17	123,43	148,32	35,44	29,25	[2]
$A_3S_2$	6853,81	251,04	484,93	46,86	154,81	[2]
BAS	3278,37	164,11	264,97	19,37	188,53	[3]
$BA S_2$	4273,58	200,72	260,75	61,40	-	[3]
$B_3A_3S_2$	8875,90	441,88	576,43	171,50	131,92	[3]

Примечание: B – BaO; A –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; S –  $\text{SiO}_2$

При расчете изменения свободной энергии Гиббса нами были учтены полиморфные переходы в кремнеземе [1]:



Изменения свободной энергии Гиббса от температуры  $\Delta G(T)$  рассчиты-

вались согласно методике, приведенной в работе [4] с составлением соответствующей компьютерной программы в пакете Excel.

Результаты термодинамических расчетов для модельных твердофазовых реакций в системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты термодинамических расчетов твердофазных реакций  
в системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

№ п/п	Реакция	$\Delta G$ , кДж/моль при T, K		
		1100	1300	1500
1	$\text{BAS} = \text{BA} + \text{S}$	139,435	185,019	233,878
2	$3 \text{BAS} = \text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2 + \text{S}$	288,694	375,961	466,271
3	$2 \text{BAS} = \text{BAS}_2 + \text{BA}$	125,790	186,453	249,170
4	$4 \text{BAS} = \text{BAS}_2 + \text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2$	275,049	377,396	481,557
5	$4 \text{BAS} = 2 \text{S} + \text{BA} + \text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2$	428,129	560,980	700,149
6	$7 \text{BAS} = \text{S} + \text{BAS}_2 + 2 \text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2$	563,744	753,356	947,839
7	$6 \text{BAS} = 2 \text{BAS}_2 + \text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2 + \text{BA}$	419,864	591,222	767,375
8	$\text{BAS}_2 = \text{BA} + 2 \text{S}$	153,079	183,585	218,581
9	$3 \text{BAS}_2 = \text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2 + 4 \text{S}$	329,626	371,659	420,380
10	$\text{BAS}_2 = \text{BAS} + \text{S}$	13,644	-1,434	-15,297
11	$4 \text{BAS}_2 = 5 \text{S} + \text{BAS} + \text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2$	343,270	370,225	405,083
12	$4 \text{BAS}_2 = 6 \text{S} + \text{BA} + \text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2$	482,706	555,244	638,961
13	$2 \text{BAS}_2 = 3 \text{S} + \text{BAS} + \text{BA}$	166,723	182,151	203,284
14	$7 \text{BAS}_2 = 10 \text{S} + 2 \text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2 + \text{BA}$	812,331	926,903	1059,341
15	$8 \text{BAS}_2 = 12 \text{S} + 2 \text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2 + 2 \text{BA}$	965,410	1110,488	1277,922
16	$6 \text{BAS}_2 = 8 \text{S} + 2 \text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2$	659,252	743,318	840,760
17	$\text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2 = 3 \text{BA} + 2 \text{S}$	129,611	179,096	235,363
18	$2 \text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2 = 2 \text{S} + \text{BAS}_2 + 5 \text{BA}$	106,143	174,607	252,145
19	$\text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2 = \text{S} + \text{BAS} + 2 \text{BA}$	-9,824	-5,923	1,485
20	$\text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2 = 2 \text{BAS} + \text{BA}$	-149,259	-190,943	-232,386
21	$2 \text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2 = 2 \text{BAS} + 3 \text{BA} + \text{BAS}_2$	-172,727	-195,433	-215,602
22	$\text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2 = 3 \text{BA} + 2 \text{S}$	77,724	92,050	108,688
23	$\text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2 = 2 \text{BA} + \text{BAS}_2$	-23,468	-4,489	16,783

Анализируя приведенные результаты расчетов необходимо отметить, что реакции № 1, 2, 5, 8 – 9, 12 – 21 не могут отвечать реальным механизмам процессов, так как в конечных составах их взаимодействия отсутствуют промежуточные соединения, фигуративные точки составов которых принадлежат конноде  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$  и расположены ближе к точке состава диспро-

порционирующего соединения, чем точки составов соединений – продуктов взаимодействия.

Реакции диспропорционирования  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$  (№ 1 – 7) имеют термодинамический запрет в возможности протекания в исследованном температурном интервале из-за положительных значений изменения свободной энергии Гиббса.

Стехиометрический состав цельзиана  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  термодинамически нестабилен и проявляет склонность к диспропорционированию на монобариевый алюмосиликат и кремнезем из-за обратимости реакции № 10 выше 1281 К. В реальных условиях стабильность цельзиана обеспечивается за счет сложного и слабо изученного полиморфизма, а вероятнее всего за счет образования твердых растворов с изменением типа строения кристаллической решетки, подобно отмечаемому для кордиерита в системе  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  [1].

Соединение  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  проявляет склонность к диспропорционированию по реакциям № 20 и 21 (рисунок).

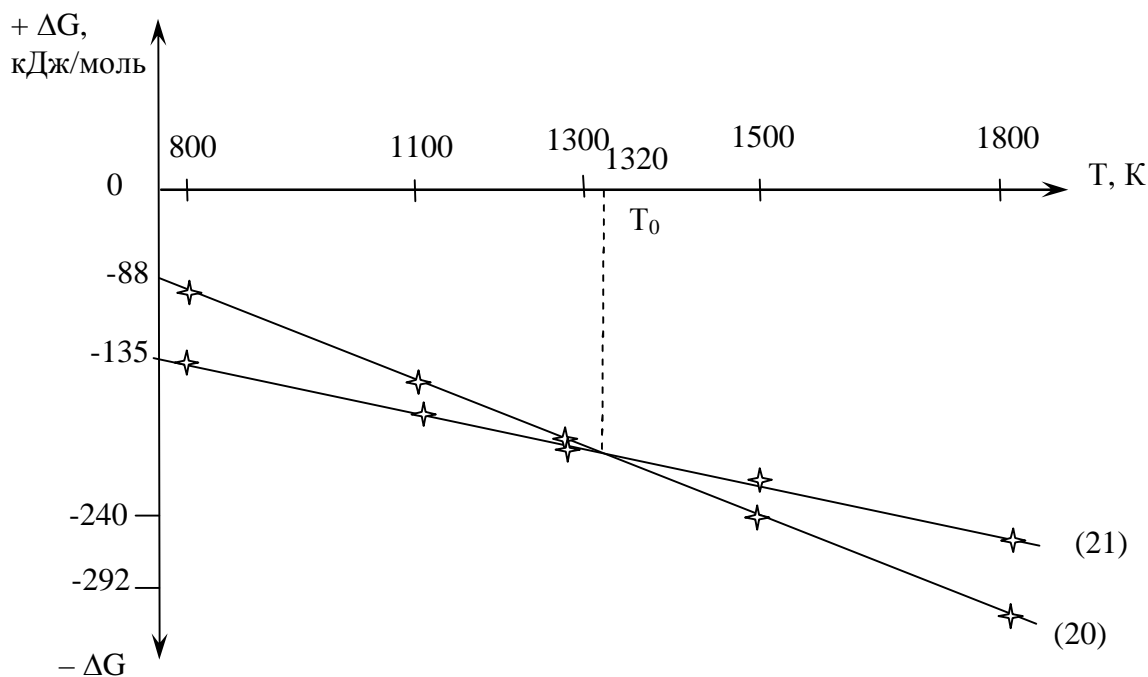


Рисунок – Сопряжение при температуре  $T_0$  реакции (20) и реакции (21)

Причем, в низкотемпературном интервале термодинамически предпочтительней диспропорционирование на три соединения по реакции № 21, а выше температуры 1320 К – на монобариевый алюмосиликат и шпинель по

реакции № 20. По аналогии со стабильностью стехиометрического сапфирина в системе  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  [1], можно предположить, что  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  также обладает способностью образовывать твердые растворы по кремниевой катионной подрешетке, что обеспечивает его структурную стабилизацию и идентификацию при синтезе материалов системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Отмеченное изменение механизма диспропорционирования  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  выше 1320 К указывает на его активное влияние при синтезе  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Проведенные исследования процессов, происходящих в системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , позволили сделать следующие выводы:

1. Стехиометрический состав монобариевого алюмосиликата термодинамически стабилен.

2. Целъзиан стехиометрического состава  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  термодинамически нестабилен по отношению к  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$  и кремнезему, а  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  меняет механизм диспропорционирования выше 1320 К: в низкотемпературном интервале термодинамически вероятно образование в продуктах взаимодействия  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , а в высокотемпературном – только  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$  (целъзиан отсутствует).

3. Идентифицируемые в материалах системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  целъзиан и  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ , вероятнее, стабилизируются за счет структурной устойчивости их метастабильных твердых растворов, подобно сапфируну и кордиериту в системе  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , что требует дополнительных исследований.

**Список литературы:** 1. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А., Бабушкин В.И. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001, № 12. – С. 9 – 15. 2. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Издательство литературы по строительству. – 1972. – С. 121 – 350 с. 3. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2006. – 280 с. 4. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. / Бережной А.С., Питак Я.Н., Пономаренко А.Д., Соболев Н.П. – К.: УМК ВО, 1992. – С. 81 – 172.

*Поступила в редколлегию 15.10.08.*